

04.10.2004

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2003年 9月30日  
Date of Application:

出願番号 特願2003-340611  
Application Number:  
[ST. 10/C]: [JP2003-340611]

出願人 内山 幸助  
Applicant(s):

REC'D 26 NOV 2004

WIPO

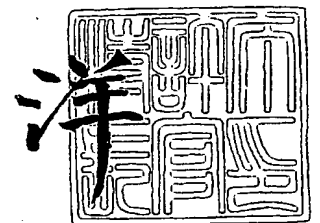
PCT

PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年11月11日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

小川



【書類名】 特許願  
【整理番号】 P039000196  
【提出日】 平成15年 9月30日  
【あて先】 特許庁長官 殿  
【発明者】  
    【住所又は居所】 京都府長岡京市神足下八ノ坪 3 3 - 1  
    【氏名】 内山 幸助  
【特許出願人】  
    【住所又は居所】 京都府長岡京市神足下八ノ坪 3 3 - 1  
    【氏名又は名称】 内山 幸助  
【代理人】  
    【識別番号】 100068032  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 武石 靖彦  
    【電話番号】 (075)241-0880  
    【ファクシミリ番号】 (075)255-2677  
【選任した代理人】  
    【識別番号】 100080333  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 村田 紀子  
    【電話番号】 (075)241-0880  
    【ファクシミリ番号】 (075)255-2677  
【選任した代理人】  
    【識別番号】 100115222  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 徳岡 修二  
    【電話番号】 (075)241-0880  
    【ファクシミリ番号】 (075)255-2677  
【手数料の表示】  
    【予納台帳番号】 039273  
    【納付金額】 21,000円  
【提出物件の目録】  
    【物件名】 特許請求の範囲 1  
    【物件名】 明細書 1  
    【物件名】 要約書 1  
    【物件名】 委任状 1  
    【援用の表示】 平成15年9月22日提出の包括委任状提出書に添付差出のものを援用する。

**【書類名】 特許請求の範囲****【請求項 1】**

コンニャクの飛粉を利用した生分解性シートであって、フィルム形成能ある多糖類および生分解性樹脂を主体とし、マンノース成分を 0. 0 1 から 3 重量%含有することを特徴とする生分解性シート。

**【請求項 2】**

上記生分解性樹脂の少なくとも一部が芳香族系生分解性樹脂である請求項 1 のシート。

**【請求項 3】**

グリコール、グリセリン、ソルビトールおよびこれらの混合物からなる群から選ばれる可塑剤を含む請求項 1 または 2 のシート。

**【請求項 4】**

生分解性樹脂が 4 0 から 9 0 重量%の割合で使用されている請求項 1 ～ 3 いずれか 1 項のシート。

## 【書類名】明細書

【発明の名称】飛粉を利用した生分解性シート

## 【技術分野】

【0001】

本発明は、農業廃棄物であるコンニャクの飛粉を利用した生分解性シートに関する。

## 【背景技術】

【0002】

コンニャクの飛粉はコンニャクからグルコマンナンの精粉を製造する際に不純物として選別除去される粉を言う。選別の際に比重差を利用し、風力で飛ばして選別するため飛粉と呼ばれている。

【0003】

非特許文献1に飛粉の成分分析結果が記載されている。飛粉の成分は水分4.0%、蛋白質17.0%、脂質5.5%、灰分8.5%、糖質60~65%であり、糖質は水溶性成分が20~23%、非水溶性成分が40~42%である。水溶性成分の大半は水溶性グルコマンナンであり、非水溶性成分の大半は澱粉である。

【0004】

飛粉は、このように大量に澱粉を含み、しかもグルコマンナンに含まれるマンノースはグルコースと異なりメチロール基と同一サイドにヒドロキシル基が立体的に配置された遊離の形では自然界に見いだせない特異な構造をとるものである。しかし、飛粉は、産業廃棄物とされるだけで、積極的に、それを利用しようとする試みはなかった。

【0005】

特許文献1に加水分解縮重合澱粉と生分解性樹脂をブレンドした生分解ブレンドポリマーからなるフィルムが記載されている。ここで得られるフィルムは、適度の引っ張り強度を有するが、引き裂き強度が小さく、ゴミ袋などに使用すると破れやすく実用的に問題であった。なお、特許文献1には、引き裂き強度に寄与すると考えられる架橋反応の記載はあるが、実際に引き裂き強度を高めるための手段については何も記載されていない。

【非特許文献1】高知工科大学大学院2002年修士論文、石川香織著「『コンニャク飛粉』有効利用法の検討；生物学的手法を用いた資源化」

【特許文献1】WO 03/014217 A1

## 【発明の開示】

## 【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明は、農業廃棄物であるコンニャクの飛粉を活用し、引き裂き強度に優れた生分解性シートを廉価に提供することを課題とする。

## 【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明のシート（フィルム又はシート成型物であってもよい）は、フィルム形成能ある多糖類および生分解性樹脂を主体とし、マンノース成分を0.01から3重量%含有することを特徴とするものである。

【0008】

本発明では、飛粉に含まれるグルコマンナン構成成分であるマンノース成分を生分解性シートに含有させることで、実用性ある強度のシートの製造を可能とするものであり、マンノース成分の含有量は、0.01から3重量%であればよいが、0.05から3重量%であるのが好ましい。なお、本発明のシートは可塑剤を含んでもよく、可塑剤としては、グリコール、グリセリン、ソルビトールおよびこれらの混合物からなる群から選ばれる少なくとも一種の可能物を使用するのが好ましい。なお、飛粉の使用では、飛粉に含まれる澱粉類が、多糖類の一部として機能する。

## 【発明の効果】

【0009】

本発明のシートは引き裂き強度に優れ、伸度が大きく孔の開きにくい生分解性シートで

ある。薄いフィルムであってもよく、生ゴミを入れる生分解性のゴミ袋は魚の骨や竹串など、先が尖り孔を開けやすく、引き裂き強度が小さい場合、小さな穴が開くとそこから容易に裂けてしまうが、本発明では、実用性あるゴミ袋の製造も可能である。また、その原料として農業用廃棄物である飛粉を使用することができ、環境保全に寄与することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0010】

本発明で使用される多糖類には、セルロース、ヘミセルロース、澱粉、デキストリン、グルコマンナンなどが含まれる。セルロース類は線状ポリマーであり、酢酸セルロースや硝酸セルロースのように熱可塑性のものは、シート成形に適している。一方、澱粉は3次元巨大ポリマーである。その構成成分はアミロースとアミロペクチンである。アミロースは線状ポリマーを形成することができるが、アミロペクチンにより3次元構造を形成することができる。熱可塑性に関しては線状ポリマー形成が好ましい。

【0011】

なお、ゴミ袋などには、ポリエチレンを使用することが多いが、ポリエチレンにはHDPE（高密度ポリエチレン）とLDPE（低密度ポリエチレン）がある。両者は触媒が異なり、物性が異なる。HDPEはリニアなポリマーからなり、LDPEは分岐したポリマーからなる。HDPEは硬く、LDPEは柔らかい。適度に分岐のあるLDPEから製造されたフィルムは伸度が大きく、引き裂き強度が大きく孔が開きにくい。

【0012】

本発明者は、ヘミセルロースまたは澱粉を分解した線状の多糖類（例えばデキストリン）の中に水溶性低分子量グルコマンナンを配合することにより、ポリエチレンと同様、フィルムの引き裂き強度が向上することを見出し、本発明を完成した。この現象はグルコマンナンと他のセルロース主鎖でマンノースを側鎖に含む多糖類（例えばキザンタンやアセタン）が熱可逆的微細結晶（6回対称2重螺旋構造）を作り、熱可逆的ゲル化することと類似し、多糖類を含む組成物内に類似の熱可逆的網状構造が生起し、シートの引き裂き強度が向上したものと考えられる。前記の通り、コンニャクの飛粉には、水溶性低分子量グルコマンナンが多く含有されている。

【0013】

生分解性樹脂には、例えば澱粉脂肪酸エステル、澱粉ポリエステル、酢酸セルロース、ポリビニルアルコール、ポリ(ε-カプロラクトン-ブチレンサクシネート)、ポリカプロラクトン、ポリ乳酸、ポリ乳酸/ジオール・ジカルボン酸共重合体、ポリエステルカーボネート、ポリ-3-ヒドロキシ酪酸、ポリ(3-ヒドロキシブチレート-コ-3-ヒドロキシヘキサノエート)、ポリエチレンサクシネート、ポリブチレンサクシネート、ポリブチレンサクシネート・コ・アジペート、ポリブチレンアジペート・コ・テレフタレート、ポリエチレンテレフタレートサクシネート等がある。

【0014】

中でもポリブチレンアジペート・コ・テレフタレート、ポリエチレンテレフタレートサクシネート等の芳香族系生分解性樹脂は、伸度が大きく、耐熱性に優れ、好ましい。成形品に生分解性樹脂は40～90重量%含まれるのが好ましく、生分解性樹脂の量が少ないと引っ張り強度が小さく、また多過ぎると、農業廃棄物を利用する経済効果がなくなる。特に好ましいのは、45～70重量%である。

【0015】

前述した通り、飛粉の成分は水分4.0%、蛋白質17.0%、脂質5.5%、灰分8.5%、糖質60～65%であり、糖質は水溶性成分が20～23%、非水溶性成分が40～42%である。水溶性成分の大半は水溶性グルコマンナンであり、マンノースが約40重量%含まれている。非水溶性成分の大半は澱粉である。なお、グルコマンナンはコンニャク精粉に飛粉より多く含まれており、これを使用することも考えられるが、高価である。

【0016】

飛粉の中に含まれている蛋白質、脂質、灰分は本発明のシートの製造に際して、量が少なく本質的な物性を損なうことはない。実用性ある引き裂き強度を得るためには、グルコマンナンの量は構成成分であるマンノースとして0.01重量%以上となるように使用することが必要であり、0.05重量%以上、特に0.1重量%以上であるのが好ましい。なお、飛粉のマンノース含有量は、約8重量%であるため、マンノース成分が3重量%を越えるようにすると、飛粉の使用量が35重量%を越え、製品の引っ張り強度が低下する。

#### 【0017】

可塑剤は例えばエチレングリコール、プロピレングリコール、イソプロピレングリコール、ブタンジオールなどのグリコール、グリセリン、ソルビトールまたはこれらの混合物がある。可塑剤が多くなればフィルムまたはシートは柔らかくなり、少ないと硬くなる。可塑剤の量は0から30重量%、好ましくは5から20重量%である。

#### 【0018】

多糖類は線状ポリマーであるセルロース、ヘミセルロースが好ましく、例えば一般的な溶解パルプや粉末パルプを使用することができる。澱粉アミロースも多糖類の1種として使用でき、少量であればアミロペクチンが含まれていても良い。また、酸化澱粉や加工澱粉が使用されてもよい。安定した品質を得るためには原料を一定に定め、変動が小さいほうが好ましい。澱粉は飛粉にも約40重量%含まれているため、マンノースを飛粉で供給すると0.04から12重量%配合することになる。トータル多糖類量は5から40重量%が好ましい。多糖類量が少ないと製造コストが高価になり、経済的に好ましくなく、多糖類量が多過ぎると引っ張り強度が小さくなり、好ましくない。

#### 【0019】

可塑剤の量は多糖類とグルコマンナン量の和の半分より少ない方が好ましい。過剰になると高湿潤環境下、可塑剤が成形品からブリードアウトすることがある。

#### 【0020】

飛粉、多糖類、可塑剤、生分解性樹脂は適量の炭酸水に分散または溶解し、公知の方法で180から230℃、3から7Mpaの条件下、30秒から2分間攪拌した後、減圧乾燥し、粉体またはペレット状に成形する。

#### 【0021】

上記粉体またはペレットと生分解性樹脂、着色剤、タッキング防止剤など公知の各種添加剤を混合供給し、インフレーションフィルム製造機またはTダイ押し出しフィルムまたはシート製造機により、本発明のシート（又はフィルム）を製造する。

#### 【0022】

シート（又はフィルム）の引っ張り強度測定はASTM D3368、引き裂き強度の測定はJIS K7128に準じて行った。直径2mm、長さ10mmのオリフィスから、180℃、荷重2.16kg、10分間に流下した樹脂重量（g）を測定してペレットのMI値を求めた。

#### 【0023】

##### [実施例1]

市販針葉樹溶解パルプ（ $\alpha$ セルロース含有率92.3重量%）30重量部、マンノース含有量8.4重量%の飛粉10重量部、グリセリン15重量部、BASF（株）製芳香族系生分解性樹脂「エコフレックス（商標）」ペレット45重量部（180℃、MI値5）、タッキング防止剤エルカアミド0.5重量部、イオン交換水20重量部をヘンシェルミキサーで混合し、スクリュウ付き連続反応機を使用し、最高温度180℃、最高圧力3.5MPaで90秒間熔融混合し、減圧脱水後、ダイス温度150℃、ダイス前圧力0.9MPaで直径1mmのノズルから吐出し、索を水冷、カッターでカットし、30個/gの大きさのペレットに成形した。このペレットの180℃MI値は6であった。

#### 【0024】

上記ペレットを原料とし、直径10cmのダイスのインフレーションフィルム製造機を使用し、押し出し機の温度160℃、ブロー比4で厚さ40 $\mu$ mの本発明のインフレーション

インフレーションフィルムを製造し、幅方向引っ張り強度、伸度、機械方向引き裂き強度を測定した。

【0025】

[比較例1]

て飛粉の代わりにコーンスターチを使用した以外は、実施例1と同様の成分を使用してインフレーションフィルムを製造した。

【0026】

実施例1と比較例1で得たフィルムの機械特性を下記に示す。

	引っ張り強度	引っ張り伸度	引き裂き強度
	MPa	%	kg/mm
実施例1	45	320	18
比較例1	38	280	5

【0027】

[実施例2~4、比較例2]

実施例1と同様にして、溶解パルプ、飛粉とコーンスターチの量を増減し、製造したペレットを原料とし、厚さ40 $\mu$ mの本発明のインフレーションフィルムを製造し、機械方向引き裂き強度を測定した。

【0028】

	溶解パルプ	飛粉	コーンスターチ	マンノース	引き裂き強度
	重量部	重量部	重量部	重量%	kg/mm
実施例2	30	1	9	0.08	8
実施例3	20	20	0	1.64	14
実施例4	10	30	0	2.52	11
比較例2	0	40	0	3.36	6

【0029】

[実施例5]

実施例1で製造したペレット80重量部とMI値12のポリ乳酸20重量部を混合し、厚さ40 $\mu$ mの本発明のインフレーションフィルムを製造し、幅方向引っ張り強度、伸度、機械方向引き裂き強度を測定した。

【0030】

	引っ張り強度	引っ張り伸度	引き裂き強度
	MPa	%	kg/mm
実施例5	58	180	12

実施例5のフィルムは、実施例1のフィルムに比較して、ポリ乳酸を配合することにより伸度は低下したが、風合いが硬くなり、強度が向上した。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 農業廃棄物であるコンニャクの飛粉を活用し、引き裂き強度に優れた生分解性シートを廉価に提供する。

【課題手段】 フィルム形成能ある多糖類及び生分解性樹脂を主体とした生分解性シート（又はフィルム）において、グルコマンナン構成成分であるマンノースを0.1から3重量%含有させる。このシートは、可塑剤としてグリコール、グリセリン、ソルビトールまたはこれらの混合物を含んでもよく、生分解性樹脂の少なくとも一部は芳香族系生分解性樹脂であるのが好ましい。

【選択図】 なし



特願 2 0 0 3 - 3 4 0 6 1 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 3 0 3 0 5 4 1 5 7 ]

1. 変更年月日

2 0 0 3 年 9 月 2 2 日

[変更理由]

新規登録

住 所

京都府長岡京市神足下八ノ坪 3 3 - 1

氏 名

内山 幸助